

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-313340

(43)Date of publication of application : 25.10.2002

(51)Int.Cl.

H01M 4/58

H01M 4/02

H01M 4/62

H01M 10/40

(21)Application number : 2002-029252

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 06.02.2002

(72)Inventor : MATSUNO HIROSHI
HASHIMOTO TATSUYA
MURAI SUKEYUKI
SUGIMOTO TOYOJI

(30)Priority

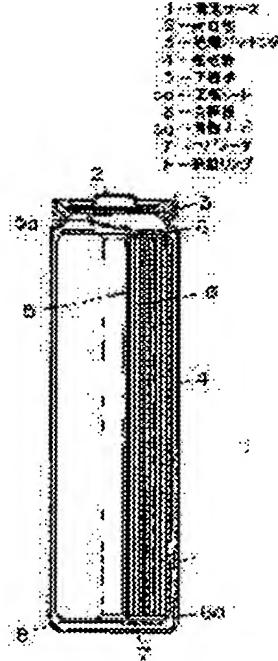
Priority number : 2001033429 Priority date : 09.02.2001 Priority country : JP

(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To solve problems in a nonaqueous electrolyte secondary battery wherein rupture is caused by the rapid rise of a battery temperature caused by an abnormal reaction such as rapid decomposition of an electrolyte and a positive electrode active material when an overcharged condition lasts.

SOLUTION: A material reversibly reacting to lithium is used for the positive electrode active material, and as for the product V ($V=S \times W$) of the specific area S (m^2/g) of the positive electrode and a quantity of lithium carbonate W (wt.%) contained in the positive electrode (the sum of a quantity of residual lithium carbonate at the time when synthesizing the positive electrode active material and a quantity of added lithium carbonate), the range of V is set as $0.03 < V < 0.3$, and the range of S is set as $0.15 < S < 3.1$.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 19.02.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 25.01.2005

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application]

[converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-313340
(P2002-313340A)

(43) 公開日 平成14年10月25日 (2002. 10. 25)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード(参考)
H 01 M 4/58		H 01 M 4/58	5 H 02 9
4/02		4/02	C 5 H 05 0
4/62		4/62	Z
10/40		10/40	Z

審査請求 未請求 請求項の数 4 OL (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2002-29252(P2002-29252)
(22) 出願日	平成14年2月6日 (2002. 2. 6)
(31) 優先権主張番号	特願2001-33429(P2001-33429)
(32) 優先日	平成13年2月9日 (2001. 2. 9)
(33) 優先権主張国	日本 (JP)

(71) 出願人	000005821 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地
(72) 発明者	松野 博 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
(72) 発明者	橋本 達也 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
(74) 代理人	100097445 弁理士 岩橋 文雄 (外2名)

最終頁に続く

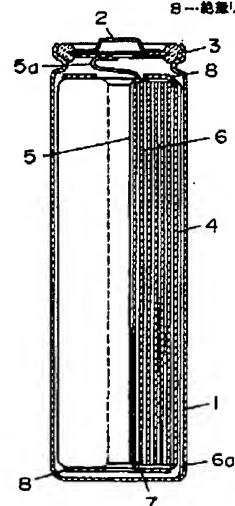
(54) 【発明の名称】 非水電解液二次電池

(57) 【要約】

【課題】 非水電解液二次電池は、過充電状態が続くと電解質や正極活性物質の急速な分解といった異常な反応が起こり、電池温度が急速に上昇し、破裂に至るという問題があった。

【解決手段】 リチウムと可逆的に反応する材料を正極活性物質として用い、正極活性物質の比表面積S (m^2/g) と正極活性物質に含まれる炭酸リチウム量W (wt %) (正極活性物質合成時の残存炭酸リチウム量と添加した炭酸リチウム量との総和) の積V ($V = S \times W$) について、Vの範囲は $0.03 < V < 0.3$ 、かつSの範囲は $0.15 < S < 3.1$ とする。

- 1 一電池ケース
- 2 封口板
- 3 绝缘パッキン
- 4 正極板群
- 5 正極板
- 5a 正極リード
- 6 负極板
- 6a 负極リード
- 7 セパレータ
- 8 绝缘リング



(2) 002-313340 (P2002-140)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウムと可逆的に反応するリチウム含有複合金属酸化物を正極活物質に用いる非水電解液二次電池であって、前記正極活物質の比表面積S (m^2/g) が $0.15 < S < 3.1$ の範囲にあり、且つ前記正極活物質に含まれる炭酸リチウム量W (wt%) と前記比表面積S (m^2/g) の積V ($V = S \times W$) が $0.03 < V < 0.3$ を満たすことを特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項2】 正極活物質が少なくとも炭酸リチウムを出発原材料に用いたものである請求項1記載の非水電解液二次電池。

【請求項3】 炭酸リチウム量W (wt%) が、正極活物質の合成時に残存する炭酸リチウム量と、合成後に正極活物質へ添加される炭酸リチウム量との総和である請求項1記載の非水電解液二次電池。

【請求項4】 前記リチウム含有複合金属酸化物が、C、N i、Mnの少なくとも1種を含む請求項1記載の非水電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、リチウム含有複合金属酸化物を正極活物質に用い、電流遮断機構を備えた非水電解液二次電池に関し、特に電流遮断機構の信頼性を向上させると共に、電池特性にも優れた非水電解液二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、高放電容量を有する二次電池として、リチウムと可逆的に反応するリチウム含有複合金属酸化物を正極活物質に用いた非水電解液二次電池、いわゆるリチウムイオン電池が注目されている。この電池は、前記正極活物質と負極活物質であるリチウム、リチウム合金やカーボンファイバー、グラファイト等の炭素材料と組み合わせることで、4V級の高エネルギー密度を持つ電池として実用化されている。

【0003】 この電池の主用途である携帯機器は、消費電力の増加に伴い、高容量化、高エネルギー密度化が強く要望されており、容量に寄与しないセパレータや集電体を薄くし、極板の充填密度を上げているため正負極間の距離が狭くなっている。さらに、機器の小型化に伴い各構成要素が高密度で実装されていることから、電池が使用される使用環境は高温になっており、機器によっては60°C程度の過酷な条件になることがある。このような現状において、充電器の故障や充電制御の不能により、電池が過充電状態に陥った場合の安全性を確保することが重要になっている。

【0004】 過充電状態は、所定値以上の電気量が電池に供給され、電池電圧が上昇することにより生ずる。電池が過充電状態に陥った場合には、電解液が分解し、電池内圧及び電池温度の上昇が生ずる。さらに過充電状態

が継続すると、電解液中の電解質、正極活物質が急激に分解し、急激な温度上昇によってセパレータが溶融し、正負極間が短絡し、電池の破裂に至る場合があり、安全性を大きく損ねることになる。

【0005】 そこで安全性を向上させることを目的として、特開平2-112151号公報には電池内圧が上昇した場合、電池封口板の弁体が作動する電流遮断機構を備えている。この電流遮断機構を備えた電池は、過充電状態が進んで電池の内圧が所定値まで上昇すると、電流遮断機構が作動し、充電電流を遮断する。これによって電池内部の異常反応を抑制し、電池の急速な温度上昇を防ぐことができる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら上記構成では、過充電時の温度上昇に起因してガス発生が生じ、ガス発生に伴う電池内圧の上昇によって電流遮断機構を作動させていることから、ガス発生の発生量が不十分な場合には電池内圧が上昇せず、前記機構が有効に機能しない場合があるという問題点を有していた。

【0007】 上記のような問題点を解決するために、正極活物質に含まれる炭酸リチウムの割合を $0.5 \sim 1.5$ wt%とし、過充電時に正極で炭酸リチウムを電気化学的に分解させ、分解ガスを発生させることによって電流遮断機構を確実に作動させる構成（特開平4-328278号公報）が開示されている。さらに、炭酸リチウムの比表面積を $0.1 m^2/g$ 以上とし、これを電池内圧上昇剤として用いる構成（特開平5-151997号公報）により、高い充電電流で過充電を行っても、電流遮断機構が確実に作動することが開示されている。

【0008】 しかし、上記の構成はどれも正極中に含まれる炭酸リチウムの分解による炭酸ガスの発生のみに着目し、その物性、添加量を規定している。その一方で、電解液の分解による高温でのガス発生は考慮されていないことから、電解液の分解により発生したガスが電池内圧を高め、電流遮断機構の誤作動を招く場合があった。

【0009】 そこで、本発明はこのような従来の問題点を解決するものであり、高温環境下での使用／保存を行っても誤作動を招くことがなく、過充電時には確実に電流遮断を行い、電池の急激な温度上昇を防止する電流遮断機構を備えた非水電解液二次電池を提供すること目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】 上述の目的を達成するために本発明者らが検討を重ねた結果、正極と電解液の界面で電解液の分解が生じること、そして電解液の分解に伴って発生する炭酸ガス、メタンガス等の量が正極活物質の比表面積に影響されることを見出した。そして、比表面積の値を特定範囲に規制すると同時に、前記比表面積の値に対応させて正極活物質中に含有される炭酸リチ

(3) 002-313340 (P2002- 願)

ウムの量も規制することで、電池特性の悪化を招くことがなく、且つ高温環境での使用／保存において電流遮断機構の誤作動を防止できることという知見を得るに至った。

【0011】本発明の非水電解液二次電池は、このような知見に基づくものであり、リチウムと可逆的に反応するリチウム含有複合金属酸化物を正極活物質に用い、この正極活物質の比表面積S (m^2/g) が $0.15 < S < 3.1$ の範囲にあり、且つ前記正極活物質に含まれる炭酸リチウム量W (wt%) と前記比表面積S (m^2/g) との積V ($V = S \times W$) が $0.03 < V < 0.3$ を満たすものである。すなわち、本発明は特定範囲にある比表面積を有する正極活物質に対し、この活物質に含まれる炭酸リチウムの量を前記比表面積との関係から規定すること特徴とする。

【0012】本発明において、正極活物質に含まれる炭酸リチウム量は、焼成して活物質を合成する時に残存する炭酸リチウム量と、合成後に正極活物質へ添加される炭酸リチウム量との総和である。正極活物質の出発原材料として炭酸塩を用い、水酸化物、酸化物を単独、もしくはこれらの混合物を出発原材料とした場合には、合成後の活物質に炭酸リチウムが残存しない。このため、正極活物質への炭酸リチウム添加量を調整することで、本発明に係る正極活物質を得ることができる。また、前記正極活物質はリチウム含有複合金属酸化物であり、Co、Ni、Mnの少なくとも1種を含むものである。

【0013】このような本発明によれば、正極活物質の比表面積、及び含有される炭酸リチウムの量を最適化することにより、電池を高温環境で使用／保存した際でも電流遮断機構の誤作動を防止することができる。詳細には、高温環境での使用／保存により、電解液の分解、ガス発生に起因する電池内圧の僅かな上昇は認められるが、前記内圧が電流遮断機構を作動させる値に達しないことから、電流遮断機構の誤作動を招くことはない。

【0014】また、万が一電池が過充電された場合には、正極活物質に含まれる炭酸リチウムが電気化学的に分解され、炭酸ガスを発生させることで、確実に電流遮断機構を作動させることで、充電電流を遮断して電池の急速な温度上昇を防止することができるので、電池の安全性を確保することができる。

【0015】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施形態について詳細に説明し、本発明の理解に供する。尚、以下に示す実施形態は本発明を具体化した一例であって、本発明の技術的範囲を限定するものではない。

【0016】本発明の非水電解液二次電池は、上述したようにリチウムと可逆的に反応するリチウム含有複合金属酸化物を正極活物質に用い、この正極活物質を含む発電要素を電池内圧の上昇により作動する電流遮断機構を備えた封口板、及び電池ケースを主要素とする電池であ

り、前記正極活物質の比表面積S (m^2/g) が $0.15 < S < 3.1$ の範囲にあり、且つ前記正極活物質に含まれる炭酸リチウム量W (wt%) と前記比表面積S (m^2/g) との積V ($V = S \times W$) が $0.03 < V < 0.3$ を満たすものである。

【0017】正極活物質としては、リチウムイオンをゲストとして受け入れ得るリチウム含有複合金属酸化物であり、Co、Ni、Mnから選ばれる少なくとも一種類の金属とリチウムとの複合金属酸化物を用いる。

【0018】これらの正極活物質は、リチウムの炭酸塩若しくは水酸化物と、Co、Ni、Mnの炭酸塩、水酸化物、酸化物のを単独、もしくはこれらの混合物とを出発原材料とし、これらを混合し、焼成することで得られる。正極活物質の比表面積は、乳鉢等で粉碎して分級することにより調整することができる。

【0019】正極活物質の比表面積S (m^2/g) は、 $0.15 < S < 3.1$ の範囲とする。この範囲の上限値は、非水電解液二次電池が高温環境に曝された場合に発生するガスの量を考慮し、設定したものである。本発明者らは、過充電、或いは高温環境での使用／保存に起因するガス発生において、ガスの発生量は正極活物質の比表面積に比例することを確認している。具体的には、比表面積が $3.1 m^2/g$ 以上の場合、電解液との反応が大きくなり、炭酸ガスやメタンガスの発生が顕著になる。そして、これらのガス発生により、電流遮断機構の誤作動を招く場合がある。

【0020】一方、比表面積が $0.15 m^2/g$ 未満と小さい場合には、正極と電解液との反応が小さくなり、ガス発生量も減少するために、前記機構が誤作動することはないが、正極活物質と電解液との反応性の低下を招き、電池特性が低下するので好ましくない。従って、正極活物質の比表面積は、高温環境下におけるガス発生量と電池特性に鑑み、適切な範囲を検討したものである。

【0021】さらに本発明は、前記の比表面積の調整と併せて正極活物質中に含まれる炭酸リチウムの量を規定したものである。具体的には、比表面積が $3.1 m^2/g$ 未満の正極活物質を用い、この活物質に含まれる炭酸リチウムの量を規定することで、電流遮断機構の誤作動を防止する。なぜなら、電解液の分解に伴う炭酸ガスやメタンガスは、比表面積が小さいことから電流遮断機構を誤差動させるに至らない。しかし、比表面積の値に対応した発生量が見込めるところから、前記発生量を考慮した上で正極活物質に含まれる炭酸リチウムの量を規定し、比表面積に対応させた炭酸リチウムの量を規定することにより、電池が過充電状態に陥った時に電流遮断機構を精度よく確実に作動させることができる。

【0022】正極活物質に含まれる炭酸リチウムの量は、上述した通り出発原材料を焼成し、正極活物質が合成された段階で残存する炭酸リチウム量と、合成後に正極活物質に添加される炭酸リチウム量との総和である。

(4) 002-313340 (P2002-q40)

通常、出発原材料に炭酸リチウムを用いた場合には、焼成後の正極活物質中に炭酸リチウムが残存してしまう。このため、出発原材料における炭酸リチウムの量、焼成条件を調整することで、残存量を制御することができる。

【0023】一方、出発原材料としてリチウムの炭酸塩を用いず、水酸化物、酸化物を単独、もしくはこれらの混合物を出発原材料とした場合には、合成後の活物質に炭酸リチウムが残存しない。このため、炭酸リチウムの添加量を調整することで、正極活物質に含まれる炭酸リチウム量を制御することができる。出発原材料として炭酸塩を使用しない場合には、炭酸リチウムの添加によって正極活物質に含まれる量を調整する必要がある。この時、正極活物質には未焼成の出発原材料が残存しており、活物質合成後に炭酸リチウムを添加する場合、炭酸リチウムも混在する形態となる。未焼成の出発原材料及び炭酸リチウムは、何れも充放電反応に寄与しないことから、活物質中に占めるリチウム含有複合金属酸化物の量が低下し、放電容量の低下を招いてしまう。したがって正極活物質は、炭酸リチウムを出発原材料とし、活物質合成後に残存する炭酸リチウムの量、及び合成後に添加される炭酸リチウムの量を規定することで、正極活物質に含まれる炭酸リチウム量を所望の値に調整することが好ましい。

【0024】上述した通り、正極活物質は正極活物質の比表面積とこの活物質に含まれる炭酸リチウムの量を複合的に判断する必要があり、比表面積 S (m^2/g) と炭酸リチウムの量 W (wt%) との積 V が $0.03 < V < 0.3$ とする。ここで、炭酸リチウムの量 W (wt%) は、正極活物質合成時に残存する炭酸リチウム量と、合成後に添加した炭酸リチウム量との総和である。比表面積と炭酸リチウムの量を複合的に判断することで、電解液の分解に伴うガス発生量と炭酸リチウムの分解に伴うガスの発生量が最適化され、高温環境下での使用/保存によっても電流遮断機構の誤作動を招くことがなく、同時に過充電時には確実に電流遮断機構を作動させることにより、非水電解液二次電池の信頼性を大幅に向上させるものである。

【0025】一方、比表面積 S (m^2/g) と炭酸リチウムの量 W (wt%) との積 V が 0.3 以上の場合には、電解液及び炭酸リチウムの分解に伴うガス発生量が増加することになり、電流遮断機構の誤作動を招くことになる。また、 0.03 以下の場合にはガスの発生量が少なくなり、過充電時における電流遮断機構の作動時期が遅れることから、電池の急激な温度上昇を引き起こし、破裂に至る場合がある。また、比表面積 S (m^2/g) については、上述した通り電流遮断機構の誤作動の面から 3.1 (m^2/g) を上限値としている。一方、下限については 0.15 (m^2/g) である。この値以下であれば、活物質の比表面積が小さくなることで、充

放電特性が低下するので、電池特性の面において好ましくない。尚、正極活物質における炭酸リチウムの量 W (wt%) は、好適な範囲として、 $0.01 < W < 1.5$ である。この範囲を超えると正極活物質に占める炭酸リチウムの量が多くなり、電池容量の低下に加え、炭酸リチウムの分解が急速に進むために、急激な内圧の上昇を招く虞がある。逆に前記範囲を下回ると、炭酸リチウムの分解によるガス発生が不十分となり、電流遮断機構の作動時期が遅れる虞がある。

【0026】上記の通り、本発明は、非水電解液二次電池における正極活物質の比表面積、炭酸リチウムの量を規定したものである。この非水電解液二次電池の正極板は、本実施形態に係る正極活物質と結着剤、必要に応じて導電剤、可塑剤を溶剤に混練分散させたペーストを、アルミニウム製の箔やラス加工やエッチング処理された箔からなる集電体の片側または両面に塗布、乾燥、圧延して作製される。作製された正極板は、角柱棒状の巻芯を用いて、その形状にできるだけ忠実に巻回する必要があり、 $130\mu m \sim 200\mu m$ の厚みで、柔軟性があることが好ましい。

【0027】結着剤としては、活物質間の密着性を保つフッ素樹脂材料、ポリアルキレンオキサイド骨格を持つ高分子材料、またはスチレン-ブタジエン共重合体などがある。フッ素系樹脂材料として、ポリフッ化ビニリデン (PVDF)、フッ化ビニリデン (VDF) とヘキサフルオロプロピレン (HFP) の共重合体 P (VDF-HFP) が好ましい。

【0028】必要に応じて加える導電剤としてはアセチレンブラック、グラファイト、炭素繊維等の炭素系導電剤が好ましく、可塑剤としては、フタル酸ジイソブチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジプロピル、フタル酸ジヘキシルなどのフタル酸エステルが好ましい。

【0029】溶剤としては、結着剤が溶解可能な溶剤が適切で、有機系結着剤の場合は、アセトン、シクロヘキサン、N-メチル-2-ピロリドン (NMP)、メチルエチルケトン (MEK) 等の有機溶剤を単独またはこれらを混合した混合溶剤が好ましく、水系結着剤の場合は水や温水が好ましい。

【0030】また、負極板は、銅製の箔やラス加工やエッチングされた箔からなる集電体の片側または両面に負極活物質と結着剤、必要に応じて導電助剤、可塑剤を溶剤に混練分散させたペーストを塗布、乾燥、圧延して作製することができる。そして、負極板の厚みは角柱棒状の巻芯を用いて、その形状にできるだけ忠実に巻回する必要があり、正極板と同様に $140\mu m \sim 210\mu m$ の厚みで、柔軟性があることが好ましい。

【0031】負極活物質としては、例えば、リチウムイオンを吸蔵、脱離し得る黒鉛型結晶構造を有するグラファイトを含む材料、例えば天然黒鉛や人造黒鉛が使用さ

(5) 002-313340 (P2002-篤240

れる。特に、格子面(002)の面間隔(d_{002})が3.350~3.400 Åである黒鉛型結晶構造を有する炭素材料を使用することが好ましい。

【0032】接着剤、溶剤および必要に応じて加えることができる導電助剤、可塑剤は正極と同様のものを使用することができる。

【0033】セパレータとしては、厚さ10 μm~30 μmのポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂などの微多孔性ポリオレフィン系樹脂が好ましい。

【0034】

【実施例】以下、本発明の実施例を図面とともに説明する。

【0035】=正極活物質の合成、及び電池の作製= (実施例1)まず、正極活物質であるLiCoO₂の合成方法は次のように行った。炭酸リチウムと四三酸化コバルトをリチウムとコバルトの混合比率がLi/Co=1(モル比)になるように混合した。この混合物を、空気中900°Cで10時間焼成を行うことで、LiCoO₂を合成し、これを乳鉢で粉碎することで比表面積の調整を行った。この粉碎したLiCoO₂について、比表面積をBET法によって測定したところ、比表面積は0.2 m²/gであった。

【0036】次に、正極活物質中に含まれる炭酸リチウム量は、粉碎された正極活物質を硫酸で分解し、生成したCO₂を塩化バリウムと水酸化ナトリウム溶液中に導入して吸収させた後、塩酸標準溶液で滴定することによりCO₂量を定量した。このようにして正極活物質中に含まれる残存炭酸リチウム量を定量したところ0.05 wt%であった。

【0037】図1は、本実施例における円筒形電池の縦断面図を示す。電池ケース1は、極板群4を収容しており、耐有機電解質性のステンレス鋼板を加工してなる。また、電池ケース1の開口部には電池の内圧上昇による電流遮断機構を備えた封口板2が配設されている。絶縁パッキング3は、電池ケース1と封口板2とを絶縁すると共に、電池ケース1の内部を密封している。極板群4は正極板5および負極板6がセパレータ7を介して複数回渦巻状に巻回された構成を有している。そして正極板5からは正極リード5aが引き出され、封口板2に接続されている。一方、負極板6からは負極リード6aが引き出され、電池ケース1の底部に接続されている。絶縁リング8は、極板群4の上下各々に配されており、電池ケース1と極板群4とが接触するのを防止している。

【0038】以下、正極板5、負極板6、電解液等について詳しく説明する。正極板5は正極活物質として、上記の方法で合成した比表面積が0.2 m²/gで残存する炭酸リチウム量が0.05 wt%のLiCoO₂の粉末100重量部に対して、導電剤としてアセチレンブラックを5重量部、接着剤としてPTFEを10重量部、炭酸リチウムを0.25 wt%添加して混合した。これ

らをカルボキシメチルセルロースの水溶液に混練分散させてペースト状にした。

【0039】このペーストを厚さ20 μmのアルミニウム箔の両面に塗着、乾燥後350°Cで15分間熱処理を行った。これをロールプレス機によって0.17 mmに圧延した後、幅35 mm、長さ250 mmの寸法に切り出した。

【0040】負極板6は、負極活物質としてコークスを加熱処理して得た炭素粉末100重量部に、接着剤としてスチレン系接着剤10重量部を混合し、これをカルボキシメチルセルロースの水溶液に懸濁させてペースト状にした。そしてこのペーストを厚さ15 μmの銅箔の表面に塗着、乾燥後、厚さ0.20 mmに圧延し、幅37 mm、長さ280 mmの寸法に切り出した。

【0041】正極板、負極板にそれぞれ正極リード5a、負極リード6aを取り付け、セパレータを介して渦巻状に巻回し、電池ケース1に収容した。

【0042】電解液には、炭酸エチレンと炭酸ジエチルの等容積混合溶媒に、六フッ化リジウム1 mol/l/1の割合で溶解したものを用い、その所定量を極板群4に注入した後、電池ケース1の開口部と封口板2とを絶縁パッキング3を介してかしめることにより密封し、直径17 mm、高さ50 mmで電池容量が700 mAhである実施例1の電池を作製した。

【0043】(実施例2~4)実施例1で合成したLiCoO₂100重量部に対する炭酸リチウムの添加量を0.5 wt%、0.75 wt%、1.0 wt%とした以外は実施例1と同様にして、それぞれ実施例2~4の正極活物質及び電池を作製した。

【0044】(実施例5~7)実施例1で合成したLiCoO₂の粉末をボールミルで粉碎し、比表面積を0.5 m²/gとなるように調製したLiCoO₂100重量部に対する炭酸リチウムの添加量を、0.02 wt%、0.25 wt%、0.5 wt%とした以外は実施例1と同様にして、それぞれ実施例5~7の正極活物質及び電池を作製した。

【0045】(実施例8)実施例1で合成したLiCoO₂の粉末をボールミルで粉碎し、比表面積を1.0 m²/gとなるように調製した以外は実施例1と同様にして実施例8の正極活物質及び電池を作製した。

【0046】(実施例9)実施例1で合成したLiCoO₂の粉末をボールミルで粉碎し、比表面積を2.0 (m²/g)となるように調製した以外は実施例1と同様にして実施例9の正極活物質及び電池を作製した。

【0047】(実施例10)実施例1で合成したLiCoO₂の粉末をボールミルで粉碎し、比表面積を3.0 (m²/g)となるように調製した以外は実施例1と同様にして実施例10の正極活物質及び電池を作製した。

【0048】(比較例1~2)実施例1で合成したLiCoO₂100重量部に対する炭酸リチウムの添加量を

(6) 002-313340 (P2002-:40

0 wt%、0.10 wt%とした以外は実施例1と同様にして、それぞれ比較例1～2の正極活物質及び電池を作製した。

【0049】(比較例3～5)実施例1で合成したLi₂CO₃の粉末をボールミルで粉碎し、比表面積を0.5 m²/gとなるように調製したLi₂CO₃100重量部に対する炭酸リチウムの添加量を0 wt%、0.75 wt%、1.0 wt%とした以外は実施例1と同様にして、それぞれ比較例3～5の正極活物質及び電池を作製した。

【0050】(比較例6～9)実施例1で合成したLi₂CO₃の粉末をボールミルで粉碎し、比表面積を1.0 m²/gとなるように調製したLi₂CO₃100重量部に対する炭酸リチウムの添加量を0.25 wt%、0.5 wt%、0.75 wt%、1.0 wt%とした以外は実施例1と同様にして、それぞれ比較例6～9の正極活物質及び電池を作製した。

【0051】(比較例10～13)実施例1で合成したLi₂CO₃の粉末をボールミルで粉碎し、比表面積を2.0 m²/gとなるように調製したLi₂CO₃100重量部に対する炭酸リチウムの添加量を0.25 wt%、0.5 wt%、0.75 wt%、1.0 wt%とした以外は実施例1と同様にして、それぞれ比較例10～13の正極活物質及び電池を作製した。

【0052】(比較例14～16)実施例1で合成したLi₂CO₃の粉末をボールミルで粉碎し、比表面積を0.15 m²/gとなるように調製したLi₂CO₃100重量部に対する炭酸リチウムの添加量を0 wt%、

0.25 wt%、0.5 wt%とした以外は実施例1と同様にして、それぞれ比較例14～16の正極活物質及び電池を作製した。

【0053】(比較例17～18)実施例1で合成したLi₂CO₃の粉末をボールミルで粉碎し、比表面積を3.0 m²/gとなるように調製したLi₂CO₃100重量部に対する炭酸リチウムの添加量を0.25 wt%、0.5 wt%とした以外は実施例1と同様にして、それぞれ比較例17～18の正極活物質及び電池を作製した。

【0054】(比較例19～21)実施例1で合成したLi₂CO₃の粉末をボールミルで粉碎し、比表面積を3.1 m²/gとなるように調製したLi₂CO₃100重量部に対する炭酸リチウムの添加量を0 wt%、0.25 wt%、0.5 wt%とした以外は実施例1と同様にして、それぞれ比較例19～21の正極活物質及び電池を作製した。

【0055】上述の如く作製した本実施例及び比較例の正極活物質の物性を、表1に示す。詳細には、正極活物質の比表面積(S)、Li₂CO₃の合成後に残存する炭酸リチウムの量(W1)、ペースト状の正極活物質を作製する段階で添加される炭酸リチウムの添加量(W2)、そして作製された正極活物質における炭酸リチウムの総和(W=W1+W2)と比表面積(S)との積(V)を表1に示している。

【0056】

【表1】

	比表面積 S (m ² /g)	炭酸リチウム 残存量W1 (wt%)	炭酸リチウム 添加量W2 (wt%)	V (S×W) (W=W1+W2)
比較例1 4	0.15	0.05	0	0.0075
比較例1 5	0.15	0.05	0.25	0.045
比較例1 6	0.15	0.05	0.50	0.0825
比較例1	0.2	0.05	0	0.01
比較例2	0.2	0.05	0.10	0.09
実施例1	0.2	0.05	0.25	0.00
実施例2	0.2	0.05	0.5	0.11
実施例3	0.2	0.05	0.75	0.16
実施例4	0.2	0.05	1.0	0.21
比較例3	0.5	0.05	0	0.025
実施例5	0.5	0.05	0.02	0.035
実施例6	0.5	0.05	0.25	0.15
実施例7	0.5	0.05	0.5	0.275
比較例4	0.5	0.05	0.75	0.4
比較例5	0.5	0.05	1.0	0.525
実施例8	1.0	0.05	0	0.05
比較例6	1.0	0.05	0.25	0.8
比較例7	1.0	0.05	0.5	0.55
比較例8	1.0	0.05	0.75	0.8
比較例9	1.0	0.05	1.0	1.05
実施例9	2.0	0.05	0	0.1
比較例10	2.0	0.05	0.25	0.6
比較例11	2.0	0.05	0.5	1.10
比較例12	2.0	0.05	0.75	1.60
比較例13	2.0	0.05	1.0	2.10
実施例10	3.0	0.05	0	0.15
比較例14	3.0	0.05	0.25	0.9
比較例15	3.0	0.05	0.5	1.85
比較例16	3.2	0.05	0	0.16
比較例20	3.2	0.05	0.25	0.96
比較例21	8.2	0.05	0.5	1.76

【0057】=電池の評価=

本実施例及び比較例の各電池について過充電試験、高温

保存試験及び放電率試験を行なった結果を、表2及び表3に示す。

!(7) 002-313340 (P2002-01^40)

【0058】(1) 2.0A過充電試験：上述の電池を各20個づつ、充電電流2.0A(2.91tA)で過充電状態にすることによって電流遮断機構の作動が遅れ、電池の破裂が起きた個数を求めた。

【0059】(2) 60°C高温保存試験：上述の電池を各20個づつ、環境温度20°Cで充電電圧4.2V、制限電流500mA(0.711tA)、充電時間2時間の定電流・定電圧で充電した後、60°Cの恒温槽中に1ヶ月間保存しておいた。1ヶ月後に電池を取り出し、電池の電流遮断機構のが誤作動の有無を目視により確認した。

【0060】(3) 放電率試験：上述の実施例1、実施例2、比較例15、比較例16の電池を各20個づつ、環境温度20°Cで充電電圧4.2V、制限電流500mA(0.711tA)、充電時間2時間の定電流・定電圧で充電した後、放電電流140mA(0.211tA)で放電したときの電池容量に対する放電電流1400mA(2.11tA)で放電したときの電池容量の比率である放電率を算出した。

【0061】

【表2】

	比表面積S (m ² /g)	炭酸リチウムの純度W (wt%)	V (S × W)	過充電試験 (破裂個数)	高温保存試験 (誤作動数)
比較例14	0.15	0.05	0.0075	18	0
比較例15	0.15	0.30	0.045	0	0
比較例16	0.15	0.55	0.0825	0	0
実施例1	0.2	0.05	0.01	15	0
比較例2	0.2	0.15	0.03	2	0
実施例1	0.2	0.30	0.06	0	0
実施例2	0.2	0.55	0.11	0	0
実施例3	0.2	0.80	0.16	0	0
実施例4	0.2	1.05	0.21	0	0
比較例3	0.5	0.05	0.025	8	0
実施例5	0.5	0.07	0.035	0	0
実施例6	0.5	0.30	0.15	0	0
実施例7	0.5	0.55	0.275	0	0
比較例4	0.5	0.80	0.40	0	4
比較例5	0.5	1.05	0.525	0	8
実施例8	1.0	0.05	0.05	0	0
比較例6	1.0	0.30	0.30	0	2
比較例7	1.0	0.65	0.65	0	7
比較例8	1.0	0.80	0.80	0	15
比較例9	1.0	1.05	1.05	0	20
実施例9	2.0	0.05	0.10	0	0
比較例10	2.0	0.30	0.60	0	9
比較例11	2.0	0.65	1.10	0	18
比較例12	2.0	0.80	1.60	0	20
比較例13	2.0	1.05	2.10	0	20
実施例10	3.0	0.05	0.15	0	0
比較例17	3.0	0.30	0.90	0	17
比較例18	3.0	0.65	1.65	0	20
比較例19	3.2	0.05	0.16	0	2
比較例20	3.2	0.30	0.96	0	18
比較例21	3.2	0.65	1.76	0	20

【0062】

【表3】

	比表面積S (m ² /g)	炭酸リチウムの純度W (wt%)	V (S × W)	放電容量保持率 (%)
比較例15	0.15	0.30	0.045	98.8
比較例16	0.15	0.55	0.0825	97.9
実施例1	0.2	0.30	0.06	94.5
実施例2	0.2	0.55	0.11	96.2

【0063】表2の結果から、実施例1～10は、高温保存時の電流遮断機構の誤作動がなく、過充電時に正常に電流遮断機構が作動し電池の急激な温度上昇はない。一方、正極活物質中における炭酸リチウムの添加量が少ない比較例1、2及び比較例3は、2.0A過充電試験において破裂に至った電池があった。この電池は、正極活物質の比表面積に対する炭酸リチウム量が少なく炭酸リチウムの分解によるガス発生が不十分となり、電流遮断機構の作動時期が遅れた為と思われる。これらのことから、正極活物質の比表面積と正極活物質中の炭酸リチウム量Wとの積V (V = S × W) がV < 0.03の場合、過充電試験で急速な温度上昇が認められ、0.03 < Vでは過充電試験で急速な温度上昇が起らうこと

が判明した。

【0064】一方、V > 0.3である比較例4、5、7～13、17、18の場合、60°C高温保存試験において、正極活物質の比表面積Sに対する炭酸リチウムの量が多いので、電解液及び炭酸リチウムの分解に伴うガス発生量が増加することになり、電流遮断機構の誤作動を招くことがあることが判明した。

【0065】さらに、正極活物質の比表面積が3.1m²/gを超える比較例19～21では、高温での電解液の分解が起りやすく電解液の分解と炭酸リチウムの分解の双方によるガス発生量が増加することになり、電流遮断機構の誤作動を招くことが判明した。

【0066】一方、正極活物質の比表面積の値が0.1

(8) 002-313340 (P2002-040)

5 m²/g である比較例 1.4~1.6において、比較例 1.4 では $V < 0.03$ なので過充電時における破裂が見られたが、比較例 1.5、1.6 では $0.03 < V < 0.3$ を満たすために過充電時における破裂がなく、また比表面積も小さいのでガス発生量が少なく高温保存時の電流遮断機構の誤作動も見られない。しかし、表 3 より、非表面積が小さくなると正極活物質と電解液との反応性が低下するために放電率が低下することが判明し、正極活物質の比表面積については、ガス発生の面から $S < 3$ 。

1、電池特性の面から $S > 0.15$ を満たすことが必要であることがわかった。

【0067】以上の結果から明らかなように、正極活物質の比表面積 S (m²/g) が $0.15 < S < 3.1$ の範囲にあり、且つ正極活物質に含まれる炭酸リチウム量 W (wt%) と比表面積 S (m²/g) との積 V ($V = S \times W$) が $0.03 < V < 0.3$ を満たすものであれば、過充電時には確実に電流遮断機構を作動させると共に、高温環境下に放置されても前記機構の誤作動を招くことがなく、放電率も低下しないことから、信頼性の高い電流遮断機構を備え電池特性にも優れた非水電解液二次電池が得られることが判明した。

【0068】尚、本実施例において、合成後における炭酸リチウムの残存量が 0.05 wt% にある LiCoO_2 を用いたが、出発原材料の混合比率を調整し、合成後における炭酸リチウムの残存量を変化させても、本実施例と同様の効果が認められた。また、本実施例では、円筒形電池を用いて評価を行ったが、角形など電池形状が異なっても同様の効果が得られた。さらに、電解質として六フッ化リン酸リチウムを用い、その濃度を 1 mol/l としたが、他のリチウム塩、例えば過塩素酸リチウ

ム、四フッ化ホウ酸リチウム等を用い、塩濃度を 0.5~2.0 mol/l としても同様の効果が得られた。また、電解液として炭酸エチレンと炭酸ジエチルの混合溶媒を用いたが、他の非水溶媒例えば、プロピレンカーボネートなどの環状エステル、テトラヒドロフランなどの環状エーテル、ジメトキシエタンなどの鎖状エーテル、プロピオン酸メチルなどの鎖状エステルなどの非水溶媒や、これら多元系混合溶媒を用いても同様の効果が得られた。

【0069】

【発明の効果】以上のように本発明は、正極活物質の比表面積、及び含有される炭酸リチウムの量を最適化することにより、電池を高温環境で使用/保存した際でも電流遮断機構の誤作動を招くことがなく、過充電時には確実に電流遮断機構を作動させることができ、非水電解液二次電池の信頼性を大幅に向上させるものであり、その工業的価値は極めて高い。

【図面の簡単な説明】

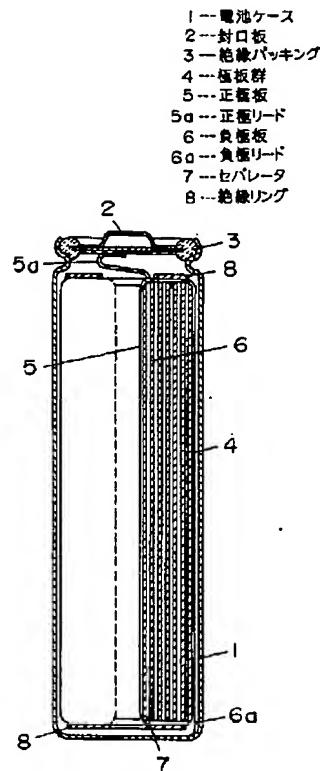
【図1】本発明の円筒形非水電解液二次電池の縦断面図

【符号の説明】

- 1 電池ケース
- 2 電流遮断機構を備えた封口板
- 3 絶縁パッキング
- 4 極板群
- 5 正極板
- 5a 正極リード
- 6 負極板
- 6a 負極リード
- 7 セパレータ
- 8 絶縁リング

!(9) 002-313340 (P2002-}40

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 村井 祐之
 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
 産業株式会社内

(72)発明者 杉本 豊次
 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
 産業株式会社内

F ターム(参考) 5H029 AJ12 AK03 AL07 AM03 AM05
 AM07 BJ02 BJ14 DJ08 DJ16
 EJ03 HJ01 HJ07
 5H050 AA15 BA17 CA08 CA09 CB08
 DA09 EA11 HA01 HA07